

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 99 07765

(51) Int Cl<sup>7</sup> : B 01 J 13/00, C 08 L 101/14, A 61 K 7/02

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.06.99.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : BARA ISABELLE.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.12.00 Bulletin 00/51.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) GEL AQUEUX SOLIDE COMPRENANT UN GELIFIANT HYDROPHILE ET DES CHARGES PARTICULIERES, COMPOSITIONS LE CONTENANT, UTILISATIONS.

(57) La présente invention concerne un gel aqueux solide comprenant i) au moins un gélifiant hydrophile et ii) une phase pulvérulente comprenant au moins une charge à particules déformables, le gélifiant hydrophile étant présent dans le gel à une teneur inférieure ou égale à 20% en poids, par rapport au poids total du gel. Elle concerne également une composition solide, à phase continue aqueuse, comprenant ce gel.

Ce gel peut être utilisé sous forme de stick ou de compact (waterpack) et peut constituer des produits de maquillage de la peau et/ ou des muqueuses et/ ou des fibres kératiniques. Il présente une dureté permettant à la fois un bon délitage du produit et une bonne cohésion du stick. Ce gel ou la composition le comprenant peuvent être appliqués directement sur la peau ou à l'aide d'une éponge et présentent de très bonnes qualités cosmétiques (confort et douceur).

FR 2 794 999 - A1



La présente invention concerne un gel aqueux solide, une composition solide à phase continue aqueuse comprenant un tel gel et leur utilisation dans le domaine cosmétique, notamment pour le maquillage de la peau et/ou des muqueuses et/ou des fibres kératiniques.

On connaît dans l'industrie cosmétique des produits se présentant sous forme solide. Comme produits de ce type, on peut citer par exemple dans le domaine du maquillage, les bâtons ou "sticks" de rouge à lèvres, de fond de teint ou d'ombre à paupières ; dans le domaine du soin de la peau ou des lèvres, les crayons réparateurs des lèvres, les bâtons ou "sticks" dépigmentants, démaquillants ou hydratants ; dans le domaine de l'hygiène, les sticks déodorants, les sticks ou les pains moussants pour le rasage ou pour le lavage de la peau.

Il est en effet particulièrement intéressant de disposer de produits sous forme de sticks dans la mesure où de tels produits sont très pratiques à utiliser, ils sont facilement transportables, le produit ne risque pas de couler.

Par ailleurs, les produits de maquillage sont assez généralement formulés sur la base d'une part d'une phase grasse pour des raisons de confort et de douceur et d'autre part d'une phase pulvérulente qui apporte la couleur souhaitée. Cette phase pulvérulente peut comprendre des pigments et/ou des charges et/ou des nacres. La phase grasse comprend généralement des cires et/ou des huiles et/ou des composés pâteux.

Or, les sticks formulés à base de cires présentent certains inconvénients : ils ont un caractère gras qui n'est pas apprécié par les utilisateurs et ils manquent de fraîcheur à l'application. En outre, il est difficile d'y introduire des actifs hydrophiles.

On cherche donc de plus en plus à faire des sticks de maquillage comprenant une phase aqueuse dans la plus grande concentration possible. Il est bien sûr connu de faire des sticks non gras tels que les sticks déodorants mais ces derniers contiennent rarement des pigments ou des nacres.

Or il s'avère que la présence de pigments ou de nacres au sein de sticks aqueux entraîne des problèmes de délitage du produit, c'est-à-dire de prise du produit : en effet, ces pigments et/ou ces nacres, indispensables aux produits de maquillage pour apporter la couleur, sont des particules solides non solubilisées dans la composition finale. De ce fait elles sont susceptibles d'interférer sur la stabilité de cette dernière.

Par ailleurs, il est primordial, pour un produit de maquillage en particulier, que le prélèvement du produit se fasse de façon idéale, c'est-à-dire permette, de façon simple, à l'aide du doigt ou d'une éponge ou même directement sur la peau du corps par exemple, de prendre non seulement la quantité de produit adéquate (pas trop pour ne pas perdre de produit inutilement mais suffisamment pour assurer un effet maquillage) mais également de conserver l'intégrité du produit au

- moment de son prélèvement : il ne faut pas casser le produit par un phénomène de cisaillement mais bien prélever l'ensemble du produit avec les pigments et/ou les nacres, et/ou éventuellement les charges, qui assurent la fonction du maquillage. Ce n'est qu'à cette condition que l'application du produit pourra se faire de façon homogène et que le maquillage obtenu sera uniforme.
- Il est connu des gels aqueux solides stables comprenant des pigments : mais ces produits sont généralement impossibles à déliter; ils sont souvent cassants, il est donc impossible de prendre du produit sur le doigt ou sur une éponge. De tels produits ne permettent pas le dépôt d'un film homogène sur la peau.
- Des produits délitables existent également mais ils sont alors trop mous et finissent par se cisailier lors d'applications répétées ou encore présentent des phénomènes de synthèse au cours du temps, c'est-à-dire que la partie liquide finit par s'exciter et le produit présente deux phases : une phase solide indéléitable et une phase liquide. Le produit ne peut plus assurer sa fonction, à savoir, maquiller, puisqu'il est impossible de prendre les pigments sur le doigt ou sur une éponge.
- En outre, des gels rigides aqueux sont décrits dans le document WO-A-97/17055. Toutefois, ces gels nécessitent l'emploi d'une concentration assez élevée de gélifiant ou font appel à une technique de préparation particulière, l'extrusion. En outre, ces sticks, du fait de la concentration élevée en gélifiant, manquent de fraîcheur et de douceur lors de l'application sur la peau.
- Pour remédier à ces problèmes de délitage, il a été proposé d'incorporer dans ces gels des charges de nature chimique particulière, comme la silice ou le Nylon. Toutefois, les produits ainsi obtenus présentent des qualités cosmétiques nettement insuffisantes : ils sont râches au toucher, procurent des sensations d'inconfort tels que du déssèchement ou des tiraillements une fois que le produit est déposé sur la peau. Ils présentent également des qualités d'application difficiles en présence de pigments.
- Aussi, il subsiste le besoin d'un gel aqueux solide, ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur.
- La demanderesse a découvert de façon inattendue qu'en associant à un gélifiant hydrophile une charge de nature particulière, à savoir une charge à particules déformables, il était possible de réaliser des gels aqueux solides comprenant éventuellement des pigments et/ou des nacres, ces gels pouvant se déliter facilement au doigt ou à l'éponge ou encore directement sur la peau du visage ou du corps et présentant des qualités cosmétiques remarquables.
- La présente invention porte donc sur un gel aqueux solide comprenant i) au moins un gélifiant hydrophile et ii) une phase pulvérulente comprenant au moins une charge à particules déformables, le gélifiant hydrophile étant présent dans le gel à une teneur inférieure ou égale à 20% en poids, par rapport au poids total du gel.

- Les gels de l'invention présentent des qualités d'application et de délitage excellentes. En particulier, grâce à l'association selon l'invention, on obtient, à dureté équivalente, un niveau de délitage supérieur à celui des sticks connus. La prise du produit est facile, elle peut s'effectuer directement sur le corps ou avec le doigt ou encore à l'éponge, en prélevant une quantité suffisante de produit, facile à appliquer ensuite sur la peau de façon homogène, sans nécessiter de mouillage préalable. Le gel s'étale facilement sur la peau. Le maquillage obtenu est uniforme et homogène.
- 5 Ces gels présentent d'excellentes qualités cosmétiques : le confort et la douceur du film après séchage sur la peau sont améliorés. Ce film est non desséchant et n'apporte pas de sensation de tiraillement une fois sec.
- 10 Ces gels sont stables dans le temps et à la température. Ainsi, après avoir été conservés deux mois à température ambiante ou à 45°C, ils ne présentent aucun phénomène de synérèse (exsudation) ou encore de déphasage : leur aspect et leur dureté n'ont pas varié.
- 15
- 20 Les gels selon l'invention n'exsudent pas, même à de faibles taux de gélifiant, et ils ne nécessitent pas obligatoirement l'intervention d'une technique de préparation particulière. Ils procurent à l'application une sensation de grande fraîcheur tout en conservant de bonnes propriétés cosmétiques, en particulier de douceur.
- 25 La présente invention a également pour objet une composition solide à phase continue aqueuse comprenant un gel tel que défini ci-dessus.
- 30 La présente invention a également pour objet un produit de maquillage de la peau ou des fibres kératiniques comprenant un gel et/ou une composition tels que définis ci-dessus.
- 35 La présente invention a encore pour objet un procédé de maquillage de la peau et/ou des muqueuses et/ou des fibres kératiniques, consistant à appliquer sur ces dernières, un gel aqueux et/ou une composition solides et/ou un produit de maquillage tels que définis ci-dessus.
- 40 Au sens de la présente invention, on entend par gel ou composition solide, un gel ou composition présentant une dureté définie par une force maximum avant rupture allant de 5 à 50 grammes, à température ambiante (20-25°C), après pénétration par un mobile en inox de 2 mm de diamètre dans la matrice du gel ou composition à une épaisseur de 1 mm à une vitesse de 1 mm/s et retrait dudit mobile de la matrice du gel ou composition à une vitesse de 2 mm/s ; la force maximum avant rupture étant mesurée avec un analyseur de texture du type "TAXT2" commercialisé par la Société RHEO.
- 45 De préférence encore, la force maximum avant rupture va de 7 à 40 g.
- Le gel selon l'invention comprend un gélifiant hydrophile. Par gélifiant, on entend un composé qui, en présence d'un solvant, crée des liaisons

intermacromoléculaires plus ou moins fortes induisant ainsi un réseau tridimensionnel qui fige ledit solvant.

5 Ce gélifiant hydrophile peut être choisi parmi les polysaccharides, les dérivés de protéines, les gels de synthèse ou d'hémisynthèse de type polyester, les polyacrylates ou polyméthacrylates et leurs dérivés.

Parmi les polysaccharides, on peut citer :

- 10 - les extraits d'algue tels que l'agar-agar, les carraghénanes (iota, kappa, lambda), les alginates, en particulier de Na ou Ca ;
- les exsudats de micro-organismes tels que la gomme de xanthane et ses dérivés comme le produit vendu sous la dénomination commerciale "Rhéosan" par la Société Rhodia Chimie, le gellane,
- 15 - les extraits de fruits tels que les pectines ;
- les agents gélifiants d'origine animale comme les dérivés de protéine, en particulier la gélatine, de boeuf ou de poisson, les caséinates ;
- les polysaccharides possédant une chaîne latérale et 6 sucres neutres tels que décrits dans le document FR-A-2759377,
- 20 - et leurs mélanges.

De préférence, le gélifiant hydrophile est choisi parmi les polysaccharides, et de préférence encore, le gélifiant hydrophile est le gellane.

25 Comme produits convenant particulièrement bien à l'invention, on peut citer la gomme de gellane vendue sous la dénomination commerciale « Kelcogel F » par la société NUTRASWEET-KELCO ou encore le iota carraghenane vendu sous les dénominations commerciales « Seaspen PF 357 » ou « Viscarin SD 389 » par la société FMC.

30 Le gélifiant hydrophile est présent dans le gel selon l'invention à une concentration allant jusqu'à à 20% en poids, et de préférence de 0,2 à 10%, en poids, par rapport au poids total du gel. Cette concentration permet d'obtenir la dureté et la consistance convenables pour un délitage idéal.

35 Le gel selon l'invention comprend également une phase pulvérulente qui comprend au moins une charge à particules déformables.

40 Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, sphériques ou non sphériques, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition, et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage.

45 Par charge à particules déformables, on entend, au sens de la présente invention, des particules sphériques ou non de dureté suffisamment faible pour se déformer lors du prélèvement de la composition au doigt ou à l'éponge ou directement par frottement sur la peau lorsqu'il s'agit d'un stick. En particulier, par "déformable", il faut comprendre que les particules sont souples et élastiques : après écrasement, elles reprennent leur forme initiale.

Ces particules peuvent être de toute nature chimique. De préférence, elles présentent une taille moyenne des particules allant de 0,1 à 500 microns, et de préférence de 1 à 100 microns. Elles peuvent être pleines ou creuses.

- 5 Comme exemple de particules déformables pleines, on peut citer des particules d'organosiloxane réticulé ou « poudre de caoutchouc de silicone » tel que décrites dans le document JP 10 175816 dont la dureté JIS A est égale ou inférieure à 80 et de préférence inférieure à 65. Ces particules peuvent être enrobées de tensioactif ou de fine poudre organique. Elles peuvent également 10 contenir une huile non réticulée de silicone ou hydrocarbonée pouvant exsuder de la « poudre de caoutchouc de silicone ».

On peut citer les poudre de caoutchouc de silicone à 63% en dispersion aqueuse vendue sous les dénominations commerciales "BY29-119" « BY-29-122 » par 15 Dow Corning.

Les particules déformables pleines utilisables selon la présente invention ont de préférence une densité allant de 0,8 à 4, de préférence encore allant de 0,8 à 1,5.

20 Lorsque les particules déformables sont creuses ou encore remplies par un gaz ou de l'air, elles présentent, de façon avantageuse, une densité allant de 0,015 à 0,2 et mieux supérieure à 0,04 et/ou inférieure à 0,1 et notamment allant de 0,06 à 0,08.

25 On peut, par exemple, utiliser un copolymère contenant : de 1 % à 60 %, en poids, par rapport au poids total du copolymère, de motifs dérivés du chlorure de vinylidène, de 20 % à 90 % en poids, par rapport au poids total du copolymère de motifs dérivés d'acrylonitrile et de 1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total 30 du copolymère de motifs dérivés d'un monomère acrylique, la somme des pourcentages en poids étant égale à 100. Le monomère acrylique est par exemple un acrylate ou méthacrylate de méthyle et, en particulier le méthacrylate. Ces particules se présentent notamment à l'état sec ou hydraté.

35 Ce copolymère est non toxique et non irritant pour la peau.

De préférence, les particules creuses se présentent sous forme de microsphères et ont une taille moyenne ou granulométrie allant de 10 µm à 60 µm.

40 Les particules creuses de l'invention peuvent être obtenues, par exemple, selon les procédés des brevets et demandes de brevet EP-56 219, EP-348 372, EP-486 080, EP-320 473, EP-112 807 et US-3 615 972.

45 La cavité interne des particules contient en principe un gaz qui peut être de l'air, de l'azote ou un hydrocarbure comme l'isobutane ou l'isopentane.

50 Les particules creuses utilisables dans l'invention sont en particulier celles vendues sous la marque Expancel par la Société Casco Nobel telles que l'Expancel 551 DE 20 de granulométrie de 27 µm et de densité 0,052 environ, l'Expancel 551 DE 80 de granulométrie de 50 µm et de densité 0,045 environ,

l'Expancel 051 DE de granulométrie de 30 µm et de densité 0,056 environ, l'Expancel 461 DE de granulométrie de 30 µm et de densité 0,058 environ, l'Expancel 551 DE 12 de granulométrie de 17 µm et de densité 0,07 environ, ou encore les Expancel de la série "W" comme l'Expancel 551 W 20 de granulométrie de 27 µm et de densité 0,033 environ.

De préférence, les charges à particules déformables sont présentes dans les gels selon l'invention à une teneur allant de 0,1 à 50 % en poids par rapport au poids du gel. Cette teneur peut varier, en particulier en fonction de la densité de la charge à particules déformable. Ainsi, quand cette charge a une densité allant de 0,015 à 0,2, alors elle est de préférence présente à une teneur allant de 0,1 à 10% en poids, en poids, par rapport au poids total du gel. Quand cette charge a une densité allant de 0,8 à 4, alors elle est de préférence présente à une teneur allant de 1 à 50%, en poids, par rapport au poids total du gel.

Par exemple pour les particules déformables creuses telles que les Expancels cités ci-dessus, cette teneur va généralement de 0,1 % à 10 % en poids de particules et mieux de 0,3 % à 5 % en poids et encore de 0,3 % à 2 %, par rapport au poids total du gel.

La phase pulvérulente peut comprendre, outre les charges à particules déformables citées ci-dessus, d'autres charges, qui peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, ainsi des pigments et/ou des nacres.

Comme autre charge, on peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon, de polyéthylène, le Téflon, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrate de bore, l'oxychlorure de bismuth, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les poudres de polyméthylméthacrylate, les poudres de polyuréthane, les poudres de polystyrène, les poudres de polyester, les microsphères creuses synthétiques, les microbilles de résine de silicone non déformables, les oxydes de zinc et de titane, les oxydes de zirconium ou de cérium, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses, les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, comme le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, les composés  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/ \text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ , ou encore  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Talc}$ , les polymères de polyéthylène terephthalate/polyméthacrylate en forme de paillettes.

Les charges peuvent être présentes dans la composition à raison de 0,1-60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 0,1 à 40%, de préférence encore 1-20%.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, c'est-à-dire dans le gel, destinées à colorer et/ou opacifier la composition.

Les pigments peuvent être présents à raison de 0-40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 0,1 à 30% et de préférence encore à raison de 1-20 %. Ils peuvent être blancs ou colorés,

minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. Par taille nanométrique, on entend des pigments dont la taille moyenne des particules va de 5 à 100 nm.

- 5 On peut citer, parmi les pigments et les nanopigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques couramment employées pour conférer aux lèvres et à la peau un effet de maquillage, qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques ou anthraquinoniques.
- 10

Les pigments peuvent notamment être enrobés par des composés siliconés tels que des PDMS et/ou par des polymères, notamment des polyéthylènes ou encore par des composés fluorés. On peut ainsi citer les pigments SA de Maprecos ou les pigments PI de Myoshi.

- 15 Par nacres, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière, insolubles dans le milieu, c'est-à-dire dans le gel.
- 20 Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0-40% en poids, de préférence à raison de 0,1 à 30% et de préférence encore à raison de 1-20% en poids.

25 Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

30 De manière générale, la phase pulvérulente comprend suffisamment de pigments et/ou nacres pour assurer l'effet maquillage souhaité. De préférence, la phase pulvérulente comprend au moins un pigment et/ou une nacre. Ainsi, de préférence, le gel aqueux selon l'invention n'est pas transparent, c'est-à-dire qu'on ne peut pas voir les caractères d'une page de journal à travers le gel. De préférence encore il n'est pas translucide, c'est-à-dire qu'il ne permet pas le passage de la lumière.

35

40 La phase pulvérulente comprend de préférence de 0,1 à 40%, de préférence encore de 0,1 à 20% en poids, par rapport au poids total du gel, de pigments et/ou nacres.

45 Les gels de l'invention contiennent en outre un milieu cosmétiquement ou physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les cheveux, les cils et sourcils, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

50 Les gels selon l'invention peuvent également comprendre une eau florale telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale, des colorants hydrosolubles choisis parmi les colorants usuels du domaine considéré tels que

le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

- 5 De préférence, les gels selon l'invention comprennent jusqu'à 99,8% en poids, de préférence de 20 à 99% en poids, par rapport au poids total du gel, d'eau.

Les gels selon l'invention peuvent également comprendre des solvants autres que l'eau comme par exemple les alcools primaires tels que l'éthanol et 10 l'isopropanol, les glycols tels que le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, les éthers de glycol tel que les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)éther de mono, di- ou tripropylène glycol, mono, di- ou triéthylène glycol, et leurs mélanges.

- 15 Il est possible de modifier la rigidité des gels selon l'invention en y ajoutant un ou plusieurs sels qui vont augmenter cette rigidité. Ces sels peuvent être choisis parmi les sels des métaux mono-, di- ou trivalents, et plus particulièrement les sels de métal alcalin et alcalino-terreux et en particulier les sels de sodium, de calcium ou de magnésium. Les ions constituant ces sels peuvent être choisis par 20 exemple parmi les carbonates, les bicarbonates, les sulfates, les glycérophosphates, les borates, les chlorures, les nitrates, les acétates, les hydroxydes, les persulfates ainsi que les sels d'α-hydroxyacides (citrates, tartrates, lactates, malates) ou d'acides de fruits, ou encore les sels d'acides aminés (aspartate, arginate, glycocholate, fumarate). La quantité de sel peut aller 25 de 0,01 à 2 % et de préférence de 0,1 à 1 % du poids total du gel.

De préférence, le sel est choisi parmi le nitrate de calcium, de magnésium ou de strontium, le borate de calcium ou de magnésium, le chlorure de calcium, de 30 sodium, de magnésium, de strontium, de néodyme ou de manganèse, le sulfate de magnésium ou de calcium, l'acétate de calcium ou de magnésium, et leurs mélanges. De préférence encore, le sel est le chlorure de magnésium.

- 35 Les gels de l'invention peuvent être incorporés au sein de compositions cosmétiques et en constituer la phase continue. De telles compositions peuvent ainsi comprendre une phase grasse qui peut par exemple comprendre une huile.

Parmi les huiles utilisables, on peut citer les huiles d'origine animale, végétale ou minérale, telles que l'huile de paraffine, de vaseline, le perhydrosqualène, l'huile 40 d'abricot, l'huile de germes de blé, d'amande douce, de calophyllum, de sésame, de macadamia, de pépins de raisin, de colza, de coprah, d'arachide, de palme, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; des esters 45 d'acides gras et de polyol, en particulier les triglycérides liquides; des alcools; des acétylglycérides; des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools; des triglycérides d'acides gras; des glycérides, les huiles fluorées et perfluorées; les huiles de synthèse telles que les esters gras; les huiles de silicone telles que les huiles de silicone volatile, les polyméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des 50 alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées et les huiles perfluorées.

La phase grasse des compositions selon l'invention peut comprendre en outre d'autres corps gras, qui peuvent être choisis par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à conférer à la composition finale les propriétés souhaitées, par exemple en consistance, en texture et/ou en transfert.

5 Ces corps gras additionnels peuvent être des cires, des gommes et/ou des corps gras pâteux d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, ainsi que leurs mélanges.

10 On peut notamment citer :

- les gommes de silicones,

15 - les cires d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique telles que les cires microcristallines, la paraffine, le pétrolatum, la vaseline, l'ozokérite, la cire de montan; la cire d'abeilles, la lanoline et ses dérivés; les cires de Candellila, d'Ouricury, de Carnauba, du Japon, le beurre de cacao, les cires de fibres de lièges ou de canne à sucre; les huiles hydrogénées concrètes à 25°C, les 20 ozokérites, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C; les cires de polyéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch; des huiles hydrogénées concrètes à 25°C; des lanolines; des esters gras concrets à 25°C; les cires de silicone; les cires fluorées; leurs mélanges.

25 La phase grasse peut être présente dans des proportions allant, par exemple, jusqu'à 30 %, de préférence de 0,1 à 20% et mieux de 0,5 à 10 % du poids total de la composition, ces proportions variant selon l'application choisie.

30 Les huiles ou les cires peuvent être introduites dans la phase aqueuse en présence d'un ou de plusieurs tensioactifs pour assurer une meilleure dispersion.

35 Les compositions selon l'invention peuvent donc également contenir un ou plusieurs tensioactifs H/E ou cotensio-actifs ioniques ou non ioniques , de HLB (hydrophile-lipophile balance) supérieur ou égal à 8, habituellement utilisés dans le domaine cosmétique. Lorsqu'il est présent, la quantité d'agent tensioactif ou de cotensio-actif va de préférence de 0,05 à 8 % du poids total de la composition.

40 La composition peut comprendre en outre tout composé complémentaire usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, tel que des antioxydants, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques lipophiles ou hydrophiles, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des composés auto-bronzants tels que la DHA, des filtres solaires.

45 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses du gel et/ou de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les gels et les compositions à phase continue aqueuse selon l'invention peuvent être préparés selon les méthodes de préparation classiques des sticks, ces méthodes étant bien connues de l'homme du métier.

- 5 Les gels et les compositions selon l'invention peuvent constituer des produits de maquillage ou de soin de la peau, en particulier du corps, du visage et/ou du cuir chevelu, ou des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, des ongles, des cils et/ou des sourcils, ou encore des muqueuses, en particulier des lèvres. Ils peuvent ainsi constituer des produits de maquillage du corps, des fonds de teints, 10 des ombres à paupières, des fards à joues, des anti-cernes, des rouges à lèvres, des crayons du contour des lèvres, des mascaras, des crayons du contour des yeux, des sticks pour la teinture ou le maquillage de mèches de cheveux.

L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples suivants.

- 15 Dans les exemples suivants, les quantités sont données en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition.

#### **EXEMPLE 1 :**

La Demanderesse a réalisé le gel aqueux sous forme de fond de teint en stick suivant :

25	-Gomme de gellane vendue sous la dénomination commerciale « Kelcogel F » de NUTRASWEET-KELCO	0,5%
	- chlorure de Mg	0,1%
	- conservateur	qs
	- pigments (oxydes de fer et dioxyde de titane)	7.%
30	- propylène glycol	7.%
	- poudre de caoutchouc de silicone à 63% en dispersion aqueuse vendue sous la dénomination commerciale "BY29-119" par Dow Corning	15%
	- eau	qsp 100 %

35

Ce gel a été préparé de la manière suivante : l'eau et le conservateur ont été chauffés à 90 °C, puis on a incorporé le gellane sous agitation. Après avoir attendu 15 mn, on a incorporé la pâte pigmentaire réalisée préalablement en mélangeant les pigments au propylène glycol. Puis on a incorporé la poudre de silicone.

Le mélange a ensuite été coulé en coupelle puis refroidi. Le tout est laissé au repos 24 h à température ambiante.

45

On obtient un stick très frais à l'application, utilisable à l'éponge sèche ou mouillée, de bonne prise et d'application facile et homogène sur la peau.

Le maquillage de la peau avec un tel stick donne un résultat naturel et transparent, totalement dépourvu d'effet gras et très doux après évaporation de l'eau.

- 5 La dureté de ce gel, mesurée comme décrit ci-dessus est de : 10 g

**EXEMPLE 2 :**

- 10 La Demanderesse a réalisé le gel aqueux sous forme de stick pour Fard à Paupières suivant :

15	-Gomme de gellane vendue sous la dénomination commerciale « Kelcogel F » de NUTRASWEET-KELCO - conservateur - eau	0,5% qsp qsp 100 %
20	- microsphères expansées de copolymère chlorure de vinylidène / acrylonitrile / méthacrylate de méthyle contenant de l'isobutane vendu sous la dénomination commerciale « Expancel 551 DE 20 » par Casco Nobel - nacres - chlorure de magnésium	0,5% 5% 0,1%
25	Ce stick a été préparé de la même façon que dans l'exemple 1.	

On obtient un stick utilisable directement sur la peau, de bon délitage et au toucher poudreux non desséchant.

- 30 La dureté de ce stick, mesurée comme décrit ci-dessus est de : 5,54 g

**EXEMPLE 3 : comparatif**

- 35 La Demanderesse a réalisé le stick suivant de la même façon que dans l'exemple 1 :

40	- gellane - chlorure de Mg - conservateur - pigments (oxydes de fer et dioxyde de titane) - propylène glycol - silice pyrogénée vendue sous la dénomination commerciale « Aérosil 200 » par Degussa - eau	0.5% 0.1% qs 7.% 7.% 3,15% qsp 100 %
----	---	--

La dureté de ce stick, mesurée comme décrit ci-dessus, est de : 9,75 g

On obtient un stick très peu confortable qui manque de douceur et qui ne permet pas un dépôt homogène.

**REVENDICATIONS**

1. Gel aqueux solide comprenant i) au moins un gélifiant hydrophile et ii) une phase pulvérulente comprenant au moins une charge à particules déformables, le gélifiant hydrophile étant présent dans le gel à une teneur inférieure ou égale à 5 20% en poids, par rapport au poids total du gel.
- 2 Gel selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gélifiant hydrophile est choisi parmi les polysaccharides, les dérivés de protéines, les gels de synthèse 10 ou d'hémisynthèse de type polyester, en particulier sulfonique, les polyacrylates ou polyméthacrylates et leurs dérivés.
3. Gel selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gélifiant hydrophile est un 15 polysaccharide choisi parmi :
  - les extraits d'algue tels que l'agar-agar, les carraghénanes, les alginates, en particulier de Na ou Ca;
  - les exsudats de micro-organismes tels que la gomme de xanthane et ses dérivés ou encore la gomme de gellane,
  - les extraits de fruits tels que les pectines ;
- 20 - les agents gélifiants d'origine animale comme les dérivés de protéine, en particulier la gélatine, de boeuf ou de poisson, les caséïnates ;
  - les polysaccharides possédant une chaîne latérale et 6 sucres neutres,
  - et leurs mélanges.
- 25 4. Gel selon la revendication 3, caractérisé en ce que le gélifiant hydrophile est choisi parmi le gellane, les caraghénanes et leurs mélanges.
5. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gélifiant hydrophile est présent à une concentration allant de 0,2 à 10%, en 30 poids, par rapport au poids total du gel.
6. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les charges à particules déformables présentent une taille moyenne des particules allant de 0,1 à 500 microns, et de préférence de 1 à 100 microns.
- 35 7. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les charges à particules déformables sont présentes à une teneur allant de 0,1 à 50 % en poids par rapport au poids du gel.
- 40 8. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les charges à particules déformables sont pleines et présentent une densité allant de 0,8 à 4, de préférence encore allant de 0,8 à 1,5.
- 45 9. Gel selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdites particules sont présentes à une teneur allant de 1 à 50%, en poids, par rapport au poids total du gel.
10. Gel selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que lesdites particules pleines sont des particules d'organosiloxane réticulé.

11. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les charges à particules déformables sont creuses et présentent une densité allant de 0,015 à 0,2, de préférence encore allant de 0,06 à 0,08.
- 5    12. Gel selon la revendication 11, caractérisé en ce que lesdites particules sont présentes à une teneur allant de 0,1 à 10% en poids, en poids, par rapport au poids total du gel.
- 10    13. Gel selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules creuses comprennent un copolymère contenant de de 1 % à 60 %, en poids, par rapport au poids total du copolymère, de motifs dérivés du chlorure de vinylidène, de 20 % à 90 % en poids, par rapport au poids total du copolymère de motifs dérivés d'acrylonitrile et de 1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total du copolymère de motifs dérivés d'un monomère acrylique, la somme des pourcentages en poids étant égale à 100.
- 15    14. Gel selon la revendication 13, caractérisé en ce que les particules contiennent de l'air ou un gaz choisi parmi l'azote, l'isobutane ou l'isopentane.
- 20    15. Gel selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que les particules déformables creuses sont des microsphères de taille moyenne allant de 10 µm à 60 µm.
- 25    16. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase pulvérulente comprend en outre une charge choisie parmi le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon, de polyéthylène, le Téflon, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrate de bore, l'oxychlorure de bismuth, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les poudres de polyméthylméthacrylate, les poudres de polyuréthane, les poudres de polystyrène, les poudres de polyester, 30    les microsphères creuses synthétiques, les microbilles de résine de silicium non déformables, les oxydes de zinc et de titane, les oxydes de zirconium ou de cérium, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses, les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 35    12 à 18 atomes de carbone, comme le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, les composés SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, ou encore TiO<sub>2</sub>/ZnO/Talc, les polymères de polyéthylène terephthalate/polyméthacrylate en forme de paillettes.
- 40    17. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase pulvérulente comprend en outre un pigment choisi parmi les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes, le bleu ferrique, le noir de carbone, les sels de calcium, 45    de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques ou anthraquinoniques, les pigments enrobés par des composés siliconés tels que des polydiméthylsiloxanes et/ou par des polymères, notamment des polyéthylènes, ou encore par des composés fluorés, et/ou leurs mélanges.

18. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase pulvérulente comprend en outre une nacre choisie parmi la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

5

19. Gel selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que la phase pulvérulente de 0,1 à 40%, de préférence encore de 0,1 à 20% en poids, par rapport au poids total du gel, de pigments et/ou nacres.

10

20. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un sel.

15

21. Gel selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le sel est choisi parmi le nitrate de calcium, de magnésium ou de strontium, le borate de calcium ou de magnésium, le chlorure de calcium, de sodium, de magnésium, de strontium, de néodyme ou de manganèse, le sulfate de magnésium ou de calcium, l'acétate de calcium ou de magnésium, et leurs mélanges.

20

22. Gel selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le sel est le chlorure de magnésium.

23. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un milieu cosmétiquement ou physiologiquement acceptable.

25

24. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un colorant hydrosoluble.

30

25. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un solvant choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, les éthers de glycol, et leurs mélanges.

35

26. Composition solide à phase continue aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend un gel tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 25.

27. Produit de maquillage de la peau ou des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'il comprend un gel tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 25 et/ou une composition telle que définie à la revendication 26.

40

28. Produit selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il constitue un produit de maquillage du corps, un fond de teint, une ombre à paupières, un fards à joues, un anti-cernes, un rouge à lèvres, un crayon du contour des lèvres, un mascara, un crayon du contour des yeux, un stick pour la teinture ou le maquillage de mèches de cheveux.

45

29. Procédé de maquillage de la peau et/ou des fibres kératiniques, consistant à appliquer sur la peau et/ou les fibres kératiniques, un gel tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 25 et/ou une composition telle que définie à la

revendication 26 et/ou un produit tel que défini à l'une quelconque des revendications 27 ou 28.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 574962  
FR 9907765

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y,D	FR 2 740 678 A (L'OREAL) 9 mai 1997 (1997-05-09) * le document en entier *	1-29
Y	EP 0 803 245 A (INTERCOS ITALIA) 29 octobre 1997 (1997-10-29) * le document en entier *	1-29
A	EP 0 614 656 A (L'OREAL) 14 septembre 1994 (1994-09-14) * revendications 1-12 *	1-29
A	EP 0 692 237 A (L'OREAL) 17 janvier 1996 (1996-01-17) * revendications 1-22 *	1-29
A	WO 95 31967 A (KELCO) 30 novembre 1995 (1995-11-30) * revendications 1-8,10; exemple 1 *	1-29
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
		A61K
2	Date d'achèvement de la recherche 3 avril 2000	Examinateur Willekens, G
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgarion non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		